



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |           |                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類7<br/>C08L 101/10, 71/00, C08K 5/54, C08G 59/50, C09K 3/10</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/56818</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)</p>                                                                                                                                                                                       |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01749</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月22日(22.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平11/78111 1999年3月23日(23.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP]<br/>〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および<br/>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br/>正岡佳輝(MASAOKA, Yoshiteru)[JP/JP]<br/>〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3番4-38号 Hyogo, (JP)<br/>福永 淳(FUKUNAGA, Atsushi)[JP/JP]<br/>〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31番17号 Hyogo, (JP)<br/>安藤 寛(ANDO, Hiroshi)[JP/JP]<br/>〒673-0849 兵庫県明石市茶園場町3番2-718号 Hyogo, (JP)<br/>川久保文夫(KAWAKUBO, Fumio)[JP/JP]<br/>〒654-0151 兵庫県神戸市須磨区北落合五丁目21番17号 Hyogo, (JP)</p>                                                                                                       |           | <p>(74) 代理人<br/>弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.)<br/>〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号<br/>アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: CURABLE RESIN COMPOSITIONS</p> <p>(54)発明の名称 硬化性樹脂組成物</p> <p>(57) Abstract<br/>Curable resin compositions exhibiting low modulus, high break strength, and high elongation and attaining satisfactory water-resistant adhesion to mortar. Specifically, a curable resin composition characterized by comprising (a) an organic polymer having at least one reactive silicon group in one molecule, (b) an amino-substituted silane compound, and (c) an epoxy-substituted silane compound; and another curable resin composition comprising (a) an organic polymer having at least one reactive silicon group in one molecule, (b) an amino-substituted silane compound, (c) an epoxy-substituted silane compound, and (d) an epoxy resin.</p> |           |                                                                                                                                                                                                                                                            |

(57)要約

低モジュラス、高破断時強度、高伸びかつ十分なモルタル耐水接着性を発現することのできる (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、および (c) エポキシ基置換シラン化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物、並びに (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、(c) エポキシ基置換シラン化合物、および (d) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |         |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|---------|----|-------------------|----|------------|
| AE | アラブ首長国連邦     | DM | ドミニカ    | KZ | カザフスタン            | RU | ロシア        |
| AG | アンティグア・バーブーダ | DZ | アルジェリア  | LC | セントルシア            | SD | スーダン       |
| AL | アルバニア        | EE | エストニア   | LI | リヒテンシュタイン         | SE | スウェーデン     |
| AM | アルメニア        | ES | スペイン    | LK | スリ・ランカ            | SG | シンガポール     |
| AT | オーストリア       | FI | フィンランド  | LR | リベリア              | SI | スロヴェニア     |
| AU | オーストラリア      | FR | フランス    | LS | レソト               | SK | スロヴァキア     |
| AZ | アゼルバイジャン     | GA | ガボン     | LT | リトアニア             | SL | シエラ・レオネ    |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB | 英国      | LU | ルクセンブルグ           | SN | セネガル       |
| BB | バルバドス        | GD | グレナダ    | LV | ラトヴィア             | SZ | スワジランド     |
| BE | ベルギー         | GE | グルジア    | MA | モロッコ              | TD | チャード       |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GH | ガーナ     | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| BG | ブルガリア        | GM | ガンビア    | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BJ | ベナン          | GN | ギニア     | MG | マダガスカル            | TM | トルクメニスタン   |
| BR | ブラジル         | GR | ギリシャ    | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ        |
| BY | ベラルーシ        | GW | ギニア・ビサオ | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ          | HR | クロアチア   | MN | モンゴル              | TZ | タンザニア      |
| CF | 中央アフリカ       | HU | ハンガリー   | MR | モーリタニア            | UA | ウクライナ      |
| CG | コンゴ          | ID | インドネシア  | MW | マラウイ              | UG | ウガンダ       |
| CH | スイス          | IE | アイルランド  | MX | メキシコ              | US | 米国         |
| CI | コートジボアール     | IL | イスラエル   | MZ | モザンビーク            | UZ | ウズベキスタン    |
| CM | カメルーン        | IN | インド     | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| CN | 中国           | IS | アイスランド  | NL | オランダ              | YU | ユーゴスラヴィア   |
| CR | コスタ・リカ       | IT | イタリア    | NO | ノルウェー             | ZA | 南アフリカ共和国   |
| CU | キューバ         | JP | 日本      | NZ | ニュージーランド          | ZW | ジンバブエ      |
| CY | キプロス         | KE | ケニア     | PL | ポーランド             |    |            |
| CZ | チェッコ         | KG | キルギスタン  | PT | ポルトガル             |    |            |
| DE | ドイツ          | KP | 北朝鮮     | RO | ルーマニア             |    |            |
| DK | デンマーク        | KR | 韓国      |    |                   |    |            |

## 明 細 書

## 硬化性樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- 10 反応性ケイ素基とは、水酸基や加水分解性基が結合したケイ素原子を有する基（以下、反応性ケイ素基という）であり、湿分等の存在下でシロキサン結合を形成し、架橋することができる性質を有している。

反応性ケイ素基を有する有機重合体は、空気中の湿分等により硬化し、ゴム状硬化物等を生成するという興味深い性質を有している。このため、この重合体は

- 15 シーリング材や接着剤として用いられている。

従来、シーリング材や接着剤の分野における被着体としては、モルタル、コンクリート、ALC等多孔質基材が多く、これらに対して強固に接着することは難しいことが知られている。その為多くの場合、プライマーを塗布する方法が用いられるが、特に施工後に降雨や散水等により接着界面が濡れた場合に、多孔質部

20 から水が浸入して接着性の低下が生じ、その際に目地部や接着部の動きや振動などが原因となって接着界面剥離を生じることが少なくない。これを解決しようとしたのが特公昭62-28177号であるが、この方法では未だ不十分なモルタル耐水接着性しか得ることができなかった。

- 25 また近年、特に建築物としての耐久性が延長される中で、これら多孔質基材における目地部や接着部の動きに長期にわたって耐えるシーリング材、接着剤としては、一般的にある程度のモジュラスは必要であるが、モジュラスが低く、伸び性能が高く、破断時強度の高いものが良く、さらに水に浸漬されない状態はもとより水に浸漬された状態においても、破断強度よりも基材に対する接着能力が十分に勝る材料が必要とされている。

かかる状況において接着性を向上させる種々の検討が行われており、たとえば特公平5-40782号の中で、反応性ケイ素基含有有機重合体の接着付与剤として、アミノ基置換シラン化合物やエポキシ基置換シラン化合物の例示や、それら2種以上の添加が記載されているが、アミノ基置換シラン化合物とエポキシ基置換シラン化合物を組合せて使用することの具体的記載は何らなされておらず、またその効果についても記載されていない。また、特公平3-31726号においてもエポキシ樹脂と接着付与剤としてアミノ基置換シラン化合物やエポキシ基置換シラン化合物の添加が記載されているが、接着付与剤としてアミノ基置換シラン化合物、エポキシ基置換シラン化合物およびエポキシ樹脂を組合せて使用することの具体的記載はなく、その効果についても記載されていない。一方、特公昭62-28177号にはエポキシ樹脂、アミノ基置換シラン化合物とエポキシ基置換シラン化合物の事前反応物を添加することでの接着性向上について記載されているが、それらを事前に反応を行うことなく独立に添加することに関しては何ら記載がされておらず、その効果についても記載されていない。また、特公昭62-35421号では接着性付与剤としてアミノ基置換シラン化合物とエポキシ基置換シラン化合物の事前反応物の添加が記載されているが、アミノ基置換シラン化合物とエポキシ基置換シラン化合物を事前に反応を行うことなく独立に添加することについては記載されておらず、その効果についても記載されていない。

本発明は、低モジュラス、高破断時強度、高伸びかつ良好なモルタル耐水接着性を発現することのできる反応性ケイ素基を有した有機重合体を含有する硬化性樹脂組成物を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、驚くべきことにある特定の2種類あるいは3種類の接着性付与剤を事前に反応することなく添加した場合に、事前に反応したものを添加した場合と比較して耐水モルタル接着性に優れた、硬化性樹脂組成物を得ることを発見し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第1は、(a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を

有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、および(c) エポキシ基置換シラン化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。

- また、本発明の第2は、(a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、(c) エポキシ基置換シラン化合物、および(d) エポキシ樹脂を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。
- 5

#### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明に使用される(a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。
- 10

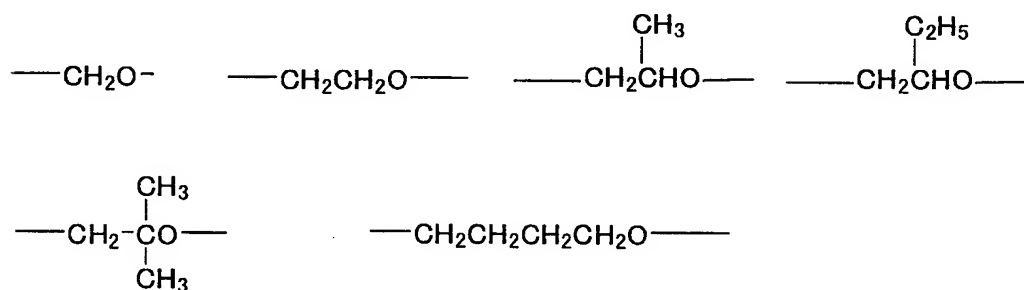
- 具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシア
- 15
- ルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、および／またはスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に
- 20
- 水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと、酢酸ビニル、アクリロニト
- 25
- リル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル共重合体等のアクリル酸エステル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン

6・10、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、  
 5 ポリエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、アクリル酸エステル系共重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体等が好ましく、さらに本質的に一般式(1)：



- 10 (式中、 $R^1$  は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。)で示される繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

- 15 一般式(1)における $R^1$  は、炭素数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式(1)で示される繰り返し単位  
 の具体例としては、例えば、



- 20 等があげられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等に使用される場合には、オキシプロピレンを主成分とする重合体から成るのが好ましい。

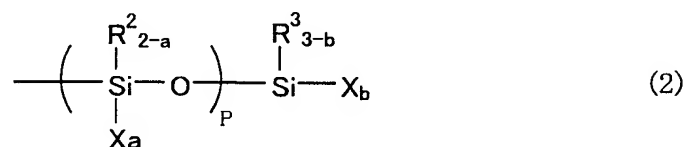
ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示されるよう

な有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる、有機アルミ-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに示される複金属シアン化物錯体触媒による重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。

- 5 上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中にはオキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

- 上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、たとえばトルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフロロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートと上記一般式（1）の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等をあげることができる。
- 10

- （a）成分中に含有される反応性ケイ素基はケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。
- 15
- 。代表例としては、一般式（2）：



- （式中、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $\text{R}^4_3\text{SiO---}$ （ $\text{R}^4$ は、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ と同様のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アラルキル基であり、3個の $\text{R}^4$ は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^2$ または $\text{R}^3$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。
- 20
- $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1または2を、 $b$ は0、1、2または3を、それぞれ示す。また $p$ 個の一般式（3）：
- 25



における  $a$  は同一である必要はない。 $p$  は  $0 \sim 19$  の整数を示す。但し、 $(a$  の和)  $+ b \geq 1$  を満足するものとする。) で表わされる基があげられる。

上記  $X$  で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、たとえば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

該加水分解性基や水酸基は 1 個のケイ素原子に  $1 \sim 3$  個の範囲で結合することができ、 $(a$  の和)  $+ b$  は  $1 \sim 5$  の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は 1 個でもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20 個程度であってもよい。

なお、一般式 (4) :



(式中、 $R^3$ 、 $X$ 、 $b$  は前記と同じ) で表わされる反応性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましい。

また上記一般式 (3)、(4) における  $R^2$  および  $R^3$  の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 $R^4$  がメチル基、フェニル基等である  $R^4_3SiO-$  で示されるトリオルガノシロキシ基等があげ



られる。これらの中ではメチル基が好ましい。さらに反応性ケイ素基の具体的な構造としては、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基が特に好ましい。また、反応性ケイ素基としては1種で使用しても良く、2種以上併用してもかまわない。

- 5 反応性ケイ素基は、主鎖または側鎖あるいはいずれにも存在しうるが、側鎖末端に存在するのが好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、たとえば以下の方法があげられる。

- 10 (イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

- 15 (ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

- 20 (ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上の方法のなかで、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

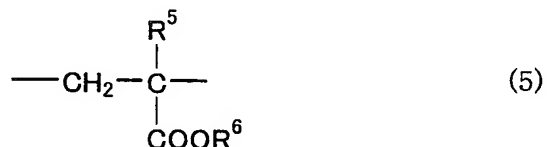
- 25 (a) 成分の重合体は、直鎖状または分岐を有してもよく、数平均分子量で500～50,000程度、より好ましくは1,000～30,000である。含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

(a) 成分の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、

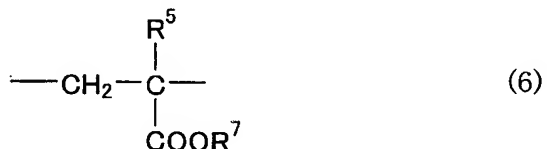
米国特許 3, 632, 557、米国特許 4, 345, 053、米国特許 4, 366, 307、米国特許 4, 960, 844等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量 5 6, 000以上、 $M_w/M_n$ が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。また、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

- 10 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、同63-112642号、同特開平6-172631号等に提案されている。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(5)：



- 15 (式中、 $R^5$ は水素原子またはメチル基、 $R^6$ は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および(または)メタアクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(6)：



- 20 (式中、 $R^5$ は前記に同じ、 $R^7$ は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および(または)メタクリル酸アルキルエステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有する有機重合体をブレンドして製造する方法である。

- 前記一般式(5)の $R^6$ としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基があげられる。なお、 $R^6$
- 25

のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

前記一般式(6)の $R^7$ としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 $R^7$ のアルキル基は

5  $R^6$ の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

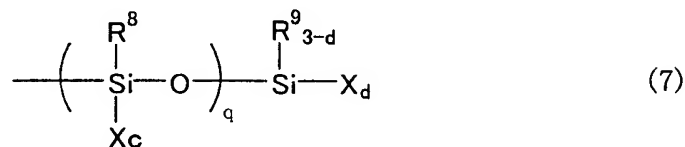
該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に式(5)及び式(6)の単量体単位からなるが、ここでいう実質的とは該共重合体中に存在する式(5)及び式(6)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(5)及び式(6)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

10 また式(5)の単量体単位と式(6)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5～40:60が好ましく、90:10～60:40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式(5)及び式(6)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリル  
15 アミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位が  
20 あげられる。

該共重合体は、数平均分子量で500～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。

該共重合体が有する反応性ケイ素基は、一般式(7)：



25 (式中、 $R^8$ および $R^9$ は、いずれも炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基(有機基およびトリオルガノシロキシ基の詳細は、前記 $R^2$ および $R^3$ の定義と同様である)、Xは水酸基または異種もし

くは同種の加水分解性基、 $c$ は0、1または2の整数、 $d$ は0、1、2または3の整数で $(c \text{ の和}) + d \geq 1$ を満足するものとする。 $q$ は0～19の整数)で表される。経済性等の点から好ましい反応性ケイ素基は、一般式(8)：



5 (式中、 $R^9$ 、 $X$ 、 $d$ は前記に同じ)で表される基である。

該共重合中の反応性ケイ素基の個数は十分な硬化性を得る点から1分子平均1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましい。

式(7)における加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらの中でも加水分解性の緩やかさの点からメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

また式(7)における $R^8$ および $R^9$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等があげられる。さらに $R^8$ および $R^9$ は $R^4_3SiO-$ ( $R^4$ は前記に同じ)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

さらに、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

上記(b)アミノ基置換シラン化合物とは、1分子中にアミノ基と加水分解性シリル基を有する化合物のことであり、具体的には $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシ

ラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているアミノ基置換シラン化合物が使用されうる。これらのアミノ基置換シラン化合物は単独で使用してもよく、

5 2種以上併用してもよい。

上記アミノ基置換シラン化合物のうち、入手の容易性から $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。さらには、特にアミノ基を2個以上含有するものが高接

10 着性を発現できることから好ましい。添加量としては、あまりに多く添加すると、モジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対して0.1から15重量部添加することが好ましく、さらには0.5から10重量部添加することが好ましい。

上記(c)エポキシ基置換シラン化合物とは、1分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を有する化合物のことであり、具体的には $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ基置換シラン化合物が使用されうる

20 。これらのエポキシ基置換シラン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

上記エポキシ基置換シラン化合物のうち特に入手の容易性から $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。添加量としては、あまりに多く添加すると、モジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対して0.1から15重量部添加することが好ましく、さらには0.5から10重量部添加することが好ましい。

25

上記(d)エポキシ樹脂としては、具体的には、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキ

シ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂ビスフェノールAオキシプロピレン付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル形エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーオ-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらのエポキシ樹脂は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

上記エポキシ樹脂のうちでは特にエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。添加量としては、あまりに多く添加すると、モジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対して0.1から15重量部添加することが好ましく、さらには0.5から10重量部添加することが好ましい。

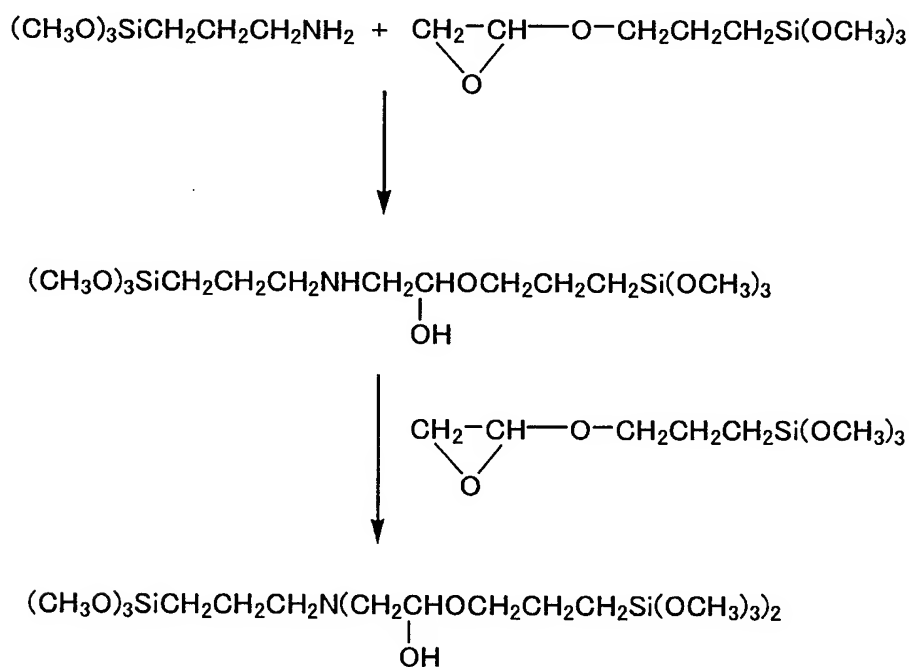
これら(b)成分、(c)成分、(d)成分の合計の添加量は、あまりに多く添加すると、モジュラスとコストが高くなり、少なすぎると接着性と破断時強度が低下するという理由から、反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対して0.5から20重量部添加することが好ましく、さらには1から15重量部添加することが好ましい。

これら接着付与剤の(b)成分と(c)成分または(b)成分と(c)成分および(d)成分の組合せとして具体的には、特に低モジュラスの硬化性樹脂組成物を得たい場合には、反応後の架橋密度が低い、すなわちシリル基上の反応性基の数の少ないものが好ましく、(b)成分としてはγ-アミノプロピルメチルジメトキシシランまたはN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジ

メトキシシラン、(c)成分としてはγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、(d)成分として入手の容易性からビスフェノールA型エポキシ樹脂が選ばれ、この組合せが好ましい。また、特に接着性を優先させる場合には、シリル基上の反応性基の数の多いものが好ましく、(b)成分としてはγ-アミノ

5 プロピルトリメトキシシランまたはN-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、(c)成分としては $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(d)成分として入手の容易性からビスフェノールA型エポキシ樹脂が選ばれ、この組合せが好ましい。

またこれら (b) 成分、(c) 成分、(d) 成分は、それぞれ事前に反応させることなく添加するものであり、ここで、事前に反応させるとは、(b) 成分、(c) 成分、(d) 成分を反応性ケイ素基含有有機重合体に添加する前に、アミノ基置換シラン化合物のアミノ基とエポキシ基置換シラン化合物やエポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させることである。たとえば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランと $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを反応させる場合、それらを高濃度の条件下、すなわち反応溶媒のない条件下で室温 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1 $\sim$ 8時間攪拌することにより、次のような反応が起こり、事前反応物を得ることができる。



さらに本発明の組成物には、反応性ケイ素基の反応を促進するシラノール縮合触媒が含有されていてもよい。この様なシラノール縮合触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、

5 チタンテトラアセチルアセトナート等のチタン酸エステル類；ジブチルすずジラウレート、ジブチルすずマレエート、ジブチルすずジアセテート、オクチル酸すず、ナフテン酸すず、ステアリン酸すず、バーサチック酸すず、ジブチルすずオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルすずジアセチルアセトナート等の有機すず化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウム

10 ムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ビスマスートリス（2-エチルヘキソエート）、ビスマスートリス（ネオデカノエート）等のビスマス塩と有機カルボン酸または有機アミンとの反応物等；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛等

15 の有機鉛化合物；ナフテン酸鉄等の有機鉄化合物；有機バナジウム化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジア

20 ミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンと

25 エポキシ化合物との反応生成物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されている縮合触媒を用いることができる。これらのシラノール触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのシラノール縮合触媒のうち、有機金属化合物類、または有機金属化合物類とアミン系化合物の併用系が硬化性の点から好ましい。さらには、硬化速度が速い点からジブチル



すずマレエート、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチルスズジアセチルアセトナートが好ましい。また、復元率の高い硬化性樹脂組成物が得られるという点から、ジオクチル酸すずとラウリルアミンの併用系が好ましく、とくに反応性ケイ素基含有有機重合体（a）100重量部に対してジオクチル酸すず0.5から10重量部、ラウリルアミン0.1から10重量部添加するのが好ましい。

本発明の硬化性樹脂組成物には上記以外にも必要に応じて充填剤、可塑剤、垂れ防止剤、着色剤、シランカップリング剤、エポキシ硬化剤、補強性樹脂、保存安定性改良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤を配合してもよい。

上記充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスバルーン、シラスバルーン、有機バルーン、有機繊維および無機繊維等の如き充填剤等が使用できる。

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイ、および活性亜鉛華等から選ばれる充填剤を有機重合体（a）100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーン等から選ばれる充填剤を同重合体100重量部に対し5～500重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

上記可塑剤としては、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチ

- ルベンジルフタレート等の如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等の如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等の如きリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等の如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン、パラフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素、パラフィン-ナフテン系混合炭化水素、塩素化パラフィン類等の可塑剤が単独または2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。とくに、耐候性の点から重合体主鎖内に不飽和結合を含有しないポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル系可塑剤、ポリイソブテン、パラフィン等が好ましい。また、ポリオキシアルキレンポリオール分子鎖末端の5割以上に有機基を導入したポリオキシアルキレンをポリエーテル系可塑剤として用いることは、塗料汚染性の点から好ましい。さらに、分子鎖末端の8割以上に有機基としてアリル基を導入したアリル基末端ポリオキシプロピレンはモルタル耐水接着性の点から特に好ましい。

これら可塑剤と、充填剤を併用すると、硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするので効果的である。

- 上記垂れ防止剤としては、水添ヒマシ油誘導体；ポリアミドワックス；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石ケン類等があげられるが、使用目的または充填剤、補強材等の配合により必要な場合、適宜使用すればよい。

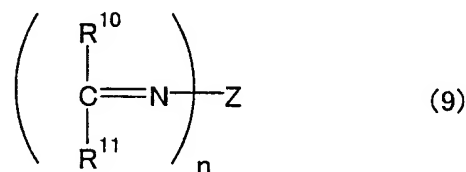
上記着色剤としては、必要に応じて通常は無機顔料、有機顔料、染料等を使用しうる。

上記シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシ

ラン、γ-メルカプトプロピルジメトキシシラン等の如きメルカプト基含有シラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の如きビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等の如き塩素原子含有シラン類；γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等の如きイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等の如きハイドロシラン類等が具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

- 10 上記エポキシ樹脂硬化剤としては、アミン系化合物とケチミン化合物があり、アミン系化合物の具体例としてはブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、
- 15 トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）などが示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているアミン系化合物が使用されうる。また、これらのアミン系化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。
- 20

前記ケチミン化合物としては、下記一般式（9）：



- （式中、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基を表わし、Zは有機基を示し、nは1、2または3を示す。）で示される化合物が例示でき、アミン系化合物とカルボニル化合物との縮合
- 25 反応により得ることができる。

ケチミン化合物の合成には公知のアミン系化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン系化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミン、などのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタン、などの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、などのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミンなどが使用されうる。また、カルボニル化合物としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノンなどの環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類；アセチルアセトンアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタンなどの $\beta$ -ジカルボニル化合物などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；グリシジルエステル類などと反応させてもよい。これらのケチミン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

なお、作業性の改善、粘度の低下等のために溶剤を配合してもよく、この目的に使用する溶剤としては、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等があげられる。

本発明における（a）有機重合体、（b）成分および（c）成分、または（a）有機重合体、（b）成分、（c）成分および（d）成分からなる組成物の調製方法は、（a）有機重合体、可塑剤、充填剤等の他の成分と混合する際に、（b）成分と（c）成分、（b）成分と（d）成分、（b）成分と（c）成分および（d）成分を、一種類ずつ添加混合し、完全に分散させてから次の成分を添加する。ただし、（c）成分と（d）成分は同時に加えてもよい。（b）成分と（c）成分もしくは（b）成分と（d）成分を一度に添加した場合、もしくは分散が不十分な場合は少量添加される他の添加物どうしで反応し、接着性が低下する恐れがある。

10 具体的な例としては、（a）有機重合体に、（b）成分と（c）成分、または（a）有機重合体に（b）成分、（c）成分および（d）成分を添加し、必要に応じて攪拌条件等を適宜調整し、均一に分散させればよい。他にも、各成分をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて混合するといった方法も採用される。

15 なお、本発明の硬化性樹脂組成物を2液型とする場合は、事前に反応しないように添加物を分離させ、有機重合体を主とする主剤成分に（c）成分と（d）成分を、触媒を含む硬化剤成分に（b）成分を添加することが好ましい。

また、以上のようにして得られる組成物は、1液型はもちろん多液型の硬化性樹脂組成物にも適用できる。1液型の場合は、実質的に水分のない状態で本発明組成物を調製することによって得られ、密閉状態に保存すれば長期間の貯蔵に耐え、大気中に曝すれば表面より硬化を開始する。多液型の場合、（b）成分に対して（c）成分と（d）成分を別々の容器に添加した方が好ましい。さらには（b）成分、（c）成分および（d）成分を別々の容器に添加した方がより好ましい。

25 本発明の硬化性樹脂組成物は、弾性シーリング材として建造物、土木工事、また工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材としても使用できる。

## 実施例

以下実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## (製造例 1)

- 5 ポリプロピレングリコール（数平均分子量 2000 を出発原料とし、塩化メチレンを使用して分子量ジャンプ反応を行った後、アリルクロライドで分子鎖末端をキャッピングして得られるアリルエーテル基が全末端の 95% に導入された数平均分子量 11000 のポリオキシプロピレン 500 g を攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン 10 g を加えた。次いで塩化白金酸触媒溶液（  
10  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 8.9 g をイソプロピルアルコール 18 mL に溶解させた溶液）0.40 mL を加えた後、90°C で 3 時間反応させた。減圧下で過剰のシランを除去した後、NMR 法によりケイ素の定量をしたところ、分子末端に  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  基を 1 分子当たり約 1.5 個有するポリオキシプロピレンが得られた。

## 15 (合成例 1)

- $\text{N}_2$  置換した 300 mL のナスフラスコに  $\text{N}$ -( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン 50 g と、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 50 g を投入し、130°C で 3 時間  $\text{N}_2$  気流下で攪拌し、反応を行った。反応生成物は淡赤色の液状物であり、赤外線吸収スペクトルからエポキシ基  
20 とアミノ基に由来する特性吸収が減少していることを確かめた。

## (実施例 1)

- 国際公開第 91/13928 号の合成例 1 に記載された方法により合成された反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン（数平均分子量 18000、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 1.5$ ）100 重量部に、表面処理膠質炭酸カルシウム（平均粒径：0.0  
25  $7\mu\text{m}$ 、商品名：Ultra Pflex、Pfizer 社製）130 重量部、重質炭酸カルシウム（平均粒径：3.0  $\mu\text{m}$ 、商品名：Hubercarb Q3T、Huber 社製）130 重量部、DIDP（ジイソデシルフタレート）100 重量部、ラウリルアミン 0.4 phr、水添ヒマシ油 2 重量部、オクチル酸 5 重量部、さらに接着付与剤（アミノ基置換シラン化合物、エポキシ基置換

シラン化合物、エポキシ樹脂)を表1に示す量を事前に反応することなく添加して、充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通し、硬化性樹脂組成物を得た。

以上のようにして得られた硬化性樹脂組成物を使用して3mmの厚さのシート  
5 を作製し、23℃、55%RHの条件で硬化させてJIS K6301 3号ダンベルを作製し、引張り物性の測定を行った。また、ASTM C794で示される試験法に準じて、ASTM C794に示されるモルタルを使用して接着性試験サンプルを作製し、評価を行った。表中の破壊モードで判定は、凝集破壊率が90~100%を◎、75~90%を○、0~75%を×とし、M100とは  
10 100%伸びた時点でのモジュラスの値であり、TBとはダンベル破断時の強度で、EBとはダンベル破断時の伸びを示している。なお接着性サンプルは、より評価条件を厳しくするために、接着界面へプライマーを塗布せずに作成した。

アミノ基置換シラン化合物としては、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名:A-1120、日本ユニカー株式会社製)  
15 )、エポキシ基置換シラン化合物としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名:A-187、日本ユニカー株式会社製)、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA-エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂(商品名:エピコート828、油化シェルエポキシ株式会社製)を使用した。

(実施例2)

20 反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレンとして製造例1記載の方法により合成したものを使用し、接着付与剤の添加部数を表1の実施例2とした以外は実施例1と同様とした。

(実施例3)

接着付与剤の添加部数を表1の実施例3とした以外は実施例1と同様とした。

25 (実施例4)

接着付与剤の添加部数を表1の実施例4とした以外は実施例1と同様とした。

(実施例5)

DIDPの代わりに末端の97%にアリルエーテル基を導入した数平均分子量10000のアリルエーテル基末端ポリオキシプロピレンを使用し、接着付与剤

の添加部数を表 1 の実施例 5 とした以外は実施例 1 と同様とした。

(比較例 1)

接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 1 とし、それらを事前に合成例 1 に記された方法で反応させたものを添加した以外は実施例 1 と同様とした。

5 (比較例 2)

接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 2 とし、それらを比較例 1 と同様の方法で事前に反応させたものを添加した以外は実施例 2 と同様とした。

(比較例 3)

10 接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 3 とし、それらを比較例 1 と同様の方法で事前に反応させたものを添加した以外は実施例 1 と同様とした。

(比較例 4)

接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 4 として添加した以外は実施例 1 と同様とした。

(比較例 5)

15 接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 5 として添加した以外は実施例 1 と同様とした。

(比較例 6)

接着付与剤の添加部数を表 1 の比較例 6 として添加した以外は実施例 1 と同様とした。

20 表 1

| 単位               |      | 実施例1    | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 比較例1      | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|------------------|------|---------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|------|------|
| アミノ基置換シラン化合物 *1  |      | 1       | 1    | 1    | 1    | 1    | 1         | 1    | 1    | 2    |      |      |
| エポキシ基置換シラン化合物 *2 |      | 2       | 2    | 1    | 2    | 2    | 2         | 2    | 2    |      | 2    |      |
| エポキシ樹脂 *3        |      |         |      | 1    | 1    | 1    |           |      | 1    |      |      | 2    |
| 添加方法             |      | 未反応で添加  |      |      |      |      | 事前に反応して添加 |      |      |      |      |      |
| ダンベル引張り物性        | M100 | MPa     | 0.3  | 0.4  | 0.3  | 0.3  | 0.4       | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.3  | 0.2  |
|                  | TB   |         | 1.4  | 1.5  | 1.4  | 1.4  | 1.4       | 1.5  | 1.4  | 1.4  | 1.2  | 1.0  |
|                  | EB   | %       | 550  | 550  | 600  | 550  | 550       | 550  | 550  | 550  | 550  | 600  |
| ASTM C794        |      | 接着強度判定  | 合格   | 合格   | 合格   | 合格   | 合格        | 合格   | 合格   | 合格   | 不合格  | 不合格  |
|                  |      | 破壊モード判定 | ○    | ○    | ○    | ○    | ◎         | ×    | ×    | ×    | ×    | ×    |

\*1 N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

\*2 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

\*3 ビスフェノールA-エポクロロヒドリン型エポキシ樹脂



#### 産業上の利用可能性

以上のようにアミノ基置換シラン化合物、エポキシ基置換シラン化合物、またはアミノ基置換シラン化合物、エポキシ基置換シラン化合物、エポキシ樹脂を併用することにより低モジュラス、高破断時強度、高伸びかつ十分なモルタル耐水

- 5 接着性を発現することのできる反応性ケイ素基を有した有機重合体の硬化性樹脂組成物を得ることができる。

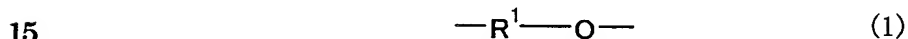
## 請 求 の 範 囲

1. (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、および(c) エポキシ基置換シラン化合物を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

2. (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(b) アミノ基置換シラン化合物、(c) エポキシ基置換シラン化合物、および(d) エポキシ樹脂を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

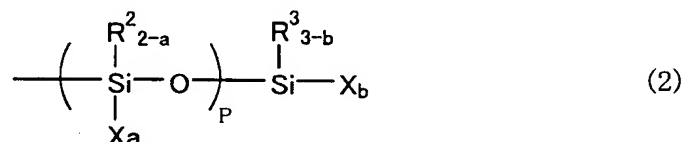
3. 有機重合体(a)が、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、アクリル酸エステル系重合体、グラフト重合体、ポリサルフアイド系重合体、ポリアミド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項または第2項記載の硬化性樹脂組成物。

4. ポリオキシアルキレン系重合体が、一般式(1)：



(式中、 $R^1$ は2価の有機基を表わす。)で表される繰り返し単位を有する請求の範囲第3項記載の硬化性樹脂組成物。

5. 有機重合体(a)に含有される反応性基が一般式(2)：



(式中、 $R^2$ および $R^3$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $R^4_3\text{SiO—}$ ( $R^4$ は、 $R^2$ および $R^3$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、3個の $R^4$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^2$ または $R^3$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $X$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1または2を、 $b$ は0、1、

2 または 3 を、それぞれ示す。また  $p$  個の一般式 (3) :



における  $a$  は同一である必要はない。 $p$  は 0 ~ 19 の整数を示す。但し、( $a$  の和) +  $b \geq 1$  を満足するものとする。) で表わされる請求の範囲第 3 項記載の硬

##### 5 硬化性樹脂組成物。

6. (a) 1 分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有する有機重合体に、  
(b) アミノ基置換シラン化合物、(c) エポキシ基置換シラン化合物、および  
(d) エポキシ樹脂を事前に反応を行うことなく独立に添加することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08L71/00, C08K5/54, C08G59/50,  
C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08L71/00-14, C08K5/54,  
C08G59/50-54, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US, 4837401, A (Kanegafuchi Chemical Industry, Co., Ltd.),<br>06 June, 1989 (06.06.89),<br>column 3, line 12 to column 4, line 46; column 6, line<br>57 to column 7, line 4; column 12, line 48 to column 14,<br>line 31<br>& JP, 5-40782, B2<br>Claims; column 3, line 16 to column 5, line 13; column<br>9, line 33 to column 10, line 10<br>& EP, 184829, B | 1-6                   |
| A         | US, 4657986, A (Kanegafuchi Chemical Industry, Co., Ltd.),<br>14 April, 1987 (14.04.87),<br>column 7, lines 27 to 49; column 15, line 40 to column<br>16, line 49<br>& JP, 3-31726, B2<br>Claims; column 13, lines 2 to 30<br>& EP, 186191, B                                                                                                                  | 1-6                   |
| A         | JP, 8-81599, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>26 March, 1996 (26.03.96),<br>Claims; Par. Nos. [0031] to [0034],<br>& US, 5804253, A & EP, 758029, A2                                                                                                                                                                                                   | 1-6                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                      | "T" later document published after the international filing date or<br>priority date and not in conflict with the application but cited to                                                                                                                |
| "A" document defining the general state of the art which is not<br>considered to be of particular relevance                                                                   | "X" understand the principle or theory underlying the invention<br>document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered novel or cannot be considered to involve an inventive<br>step when the document is taken alone         |
| "E" earlier document but published on or after the international filing<br>date                                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be<br>considered to involve an inventive step when the document is<br>combined with one or more other such documents, such<br>combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is<br>cited to establish the publication date of another citation or other<br>special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                             |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other<br>means                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                           |
| "P" document published prior to the international filing date but later<br>than the priority date claimed                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                           |

Date of the actual completion of the international search  
19 June, 2000 (19.06.00)Date of mailing of the international search report  
27 June, 2000 (27.06.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01749

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP, 9-286895, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>04 November, 1997 (04.11.97),<br>Claims; Par. No. [0041],<br>& US, 6020446, A & EP, 934956, A1 | 1-6                   |
| A         | JP, 10-152584, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>09 June, 1998 (09.06.98),<br>Claims; Par. No. [0034],<br>& US, 6020446, A & EP, 934956, A1    | 1-6                   |
| A         | JP, 10-204303, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>04 August, 1998 (04.08.98),<br>Claims; Par. No. [0045],<br>& US, 6025445, A & EP, 839872, A2  | 1-6                   |
| A         | JP, 10-205013, A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.),<br>04 August, 1998 (04.08.98),<br>Claims; Par. No. [0049],<br>& US, 6025445, A & EP, 839872, A2  | 1-6                   |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01749

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08L71/00, C08K5/54, C08G59/50, C09K3/10

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L101/10, C08L71/00-14, C08K5/54, C08G59/50-54, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | US, 4837401, A (Kanegafuchi Chemical Industry, Co., Ltd.) 6. 6月. 1989 (06. 06. 89), 第3欄第12行~第4欄第46行, 第6欄第57行~第7欄第4行, 第12欄第48行~第14欄第31行&JP, 5-40782, B2, 特許請求の範囲, 第3欄第16行~第5欄第13行, 第9欄第33行~第10欄第10行&EP, 184829, B | 1-6              |
| A               | US, 4657986, A (Kanegafuchi Chemical Industry, Co., Ltd.) 14. 4月. 1987 (14. 04. 87), 第7欄第27~49行, 第15欄第40行~第16欄第49行&JP, 3-31726, B2, 特許請求の範囲, 第13欄第2~30行&E                                                        | 1-6              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                            |                  |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                          | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | P, 186191, B<br>JP, 8-81599, A (鐘淵化学工業株式会社), 26. 3<br>月. 1996 (26. 03. 96) 特許請求の範囲, [0031] ~<br>[0034] 欄&US, 5804253, A&EP, 758029, A<br>2 | 1-6              |
| A                     | JP, 9-286895, A (鐘淵化学工業株式会社), 4. 11<br>月. 1997 (04. 11. 97) 特許請求の範囲, [0041] 欄&<br>US, 6020446, A&EP, 934956, A1                            | 1-6              |
| A                     | JP, 10-152584, A (鐘淵化学工業株式会社), 9. 6<br>月. 1998 (09. 06. 98) 特許請求の範囲, [0034] 欄&<br>US, 6020446, A&EP, 934956, A1                            | 1-6              |
| A                     | JP, 10-204303, A (鐘淵化学工業株式会社), 4. 8<br>月. 1998 (04. 08. 98) 特許請求の範囲, [0045] 欄&<br>US, 6025445, A&EP, 839872, A2                            | 1-6              |
| A                     | JP, 10-205013, A (鐘淵化学工業株式会社), 4. 8<br>月. 1998 (04. 08. 98) 特許請求の範囲, [0049] 欄&<br>US, 6025445, A&EP, 839872, A2                            | 1-6              |